

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 05-273899

(43) Date of publication of application : 22.10.1993

(51)Int.Cl. G03H 1/02  
G03F 7/004  
G03F 7/027

(21)Application number : 04-068116      (71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD  
NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.1992 (72)Inventor : SUGAWARA SATOKO  
NISHIDE RIICHI  
ISHII KAZUHIKO  
SHIMURA KATSUNORI

## (54) HOLOGRAM AND ITS FORMATION

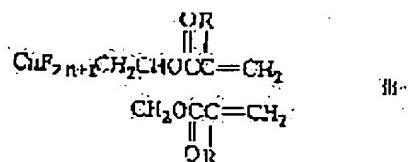
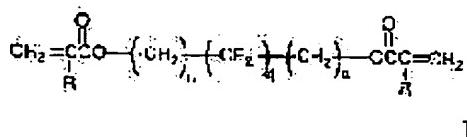
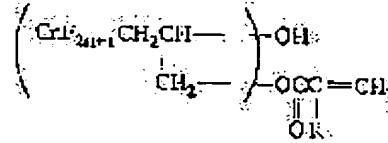
(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the hologram extremely improved in efficiency by using specific compds. for either of the host monomer and guest monomer forming a volumetric phase type hologram.

**CONSTITUTION:** The fluorine-contained compds.

having the structure, expressed by formula I (where R is a hydrogen atom or methyl group; n is an integer from 1 to 10), formula II (where R is a hydrogen atom or methyl group, n is 1 or 2), formula III (where Rh is a hydrogen atom or methyl group, n is 1 to 10), etc., are used as the low-refractive index compd. of the volumetric phase type hologram, the diffraction gratings of which are formed of the distribution of  $\geq 2$  kinds of the compds. varying in refractive index. The fluorine-contained compds. to be

used have the refractive index of a value as low as  $\leq 1.4$  and therefore, have the characteristics excellent as the low-refractive index component forming the hologram and particularly when these compds. are used as the guest monomer, the compds. have the property to hardly flow out even after the compds. are injected into a recording medium and



therefore, the volumetric phase type hologram having the extremely high efficiency is formed.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

DERWENT-ACC-NO: 1994-220197

DERWENT-WEEK: 199427

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: In a new vol. phase type hologram - one or a  
mixt. of fluorine contg. cpds. having one or a mixt. of  
specified structures is used as low refractive index cpd.

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON KAYAKU KK[NIPK] , NISSAN MOTOR CO LTD [NSMO]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0068116 (March 26, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 05273899 A</u>	October 22, 1993	N/A
011 G03H 001/02		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 05273899A	N/A	1992JP-0068116
March 26, 1992		

INT-CL (IPC): G03F007/004, G03F007/027 , G03H001/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05273899A

BASIC-ABSTRACT:

In a new, vol. phase type hologram forming diffracting lattices through distribution of two or more cpds. of different refractive indexes, one or a mixt. of fluorine-contg. cpds. having one or a mixt. of structures of formulae (I), (II), (III) and (IV) is used as a low-refractive-index cpd. R = H or CH<sub>3</sub>; n = 1 or for (II) and 1-10 for (I), (III) and (IV); X = -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, or gp. of formula (i), (ii) or (iii).

In a new formation of a hologram, a recording support comprising a binder

polymer(s), a photopolymerisable cpd(s). and a photopolymerisation initiator(s) is exposed to an interference pattern of a laser beam; the exposed support is immersed in a developer contg. a photo- or het-polymerisable cpd(s). and opt. a polymerisation initiator(s) for the cpd. to develop; and the developed support was cured thermal layer with light. Either of the photopolymerisable cpd. in the support and the photo-/heat-polymerisable cpd. in the developer is the fluorine-contg. cpd. having a structure of (I), (II), (III) or (IV).

USE/ADVANTAGE - The invention notably improves the efficiency of hologram formation.

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 0/0

TITLE-TERMS: NEW VOLUME PHASE TYPE HOLOGRAM ONE MIXTURE FLUORINE CONTAIN

COMPOUND ONE MIXTURE SPECIFIED STRUCTURE LOW REFRACT INDEX COMPOUND

DERWENT-CLASS: A89 G06 P84

CPI-CODES: A04-B09; A04-E10D; A10-B06; A12-L02C; G06-D; G06-E; G06-F03B;  
G06-F03D; G06-G17; G06-G18;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; G0373 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63  
F41 G0442 D11 D69 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 F27 F26 F\* 7A ;  
G0908  
G0873 G0817 D01 D51 D54 D57 D63 D11 D10 D58 D69 F\* 7A D90 D91 D92  
D93 D94 ; G0908 G0873 G0817 D01 D51 D54 D57 D63 D11 D10 D58 D69  
D94 D95 F78 F\* 7A D14 D13 D19 D18 D31 D32 ; H0000 ; H0022 H0011  
; H0033 H0011 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; M9999  
M2073  
; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; P0088

Polymer Index [1.2]

017 ; ND04 ; ND01 ; B9999 B4444 B4240 ; Q9999 Q8355 Q8264 ; Q9999  
Q8924\*R Q8855 ; K9858 K9847 K9790 ; Q9999 Q8673\*R Q8606 ; Q9999  
Q8684 Q8673 Q8606 ; Q9999 Q8708 Q8606 ; N9999 N5889\*R ; K9847\*R  
K9790 ; Q9999 Q8662 Q8606

Polymer Index [1.3]

017 ; C999 C077 C000 ; C999 C293

Polymer Index [1.4]

017 ; C999 C000\*R ; C999 C293

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-099980

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1994-174057

PAT-NO: JP405273899A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05273899 A  
TITLE: HOLOGRAM AND ITS FORMATION  
PUBN-DATE: October 22, 1993

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
SUGAWARA, SATOKO  
NISHIDE, RIICHI  
ISHII, KAZUHIKO  
SHIMURA, KATSUNORI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NISSAN MOTOR CO LTD	N/A
NIPPON KAYAKU CO LTD	N/A

APPL-NO: JP04068116

APPL-DATE: March 26, 1992

INT-CL (IPC): G03H001/02, G03F007/004 , G03F007/027

US-CL-CURRENT: 430/2

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the hologram extremely improved in efficiency by using specific compds. for either of the host monomer and guest monomer forming a volumetric phase type hologram.

CONSTITUTION: The fluorine-contained compds. having the structure, expressed by formula I (where R is a hydrogen atom or methyl group; n is an integer from 1 to 10), formula II (where R is a hydrogen atom or methyl group, n is 1 or 2), formula III (where Rh is a hydrogen atom or methyl group, n is 1

to 10), etc., are used as the low-refractive index compd. of the volumetric phase type hologram, the diffraction gratings of which are formed of the distribution of &ge;2 kinds of the compds. varying in refractive index. The fluorine-contained compds. to be used have the refractive index of a value as low as &le;1.4 and therefore, have the characteristics excellent as the low-refractive index component forming the hologram and particularly when these compds. are used as the guest monomer, the compds. have the property to hardly flow out even after the compds. are injected into a recording medium and therefore, the volumetric phase type hologram having the extremely high efficiency is formed.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-273899

(43)公開日 平成5年(1993)10月22日

(51)Int.Cl <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 H 1/02		8106-2K		
G 03 F 7/004 7/027	5 2 1			

審査請求 未請求 請求項の数2(全11頁)

(21)出願番号	特願平4-68116	(71)出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22)出願日	平成4年(1992)3月26日	(71)出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(72)発明者	菅原 晴子 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内	(72)発明者	菅原 晴子 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
(72)発明者	西出 利一 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内	(74)代理人	弁理士 杉村 晓秀 (外5名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ホログラムおよびその形成方法

(57)【要約】

【目的】 屈折率の異なる2種以上の化合物の分布によって、その回折格子が形成される体積位相型ホログラムを高い効率で形成する。

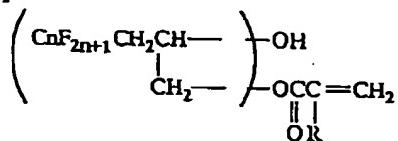
【構成】 バインダーポリマー、ホストモノマーである光重合可能な化合物および光重合開始剤とからなる記録担体をレーザー光の干渉パターンに露出した後、該記録担体をゲストモノマーである光または熱重合可能な化合物、或いはゲストモノマーとゲストモノマーの重合を開始させる化合物を含有する現像液に浸漬して現像処理を行ない、この際ホストモノマーとゲストモノマーのいずれか一方に特定のフッ素含有化合物を用い、次に熱または光により記録担体を硬化させるホログラムの形成方法。

1

## 【特許請求の範囲】

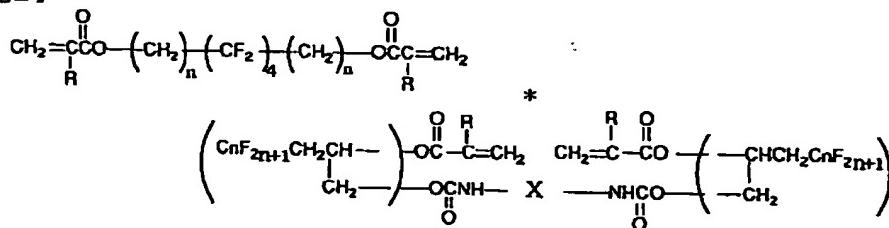
【請求項1】 屈折率の異なる2種類以上の化合物の分布によって、その回折格子が形成される体積位相型ホログラムにおいて、低屈折率化合物として、次式

## 【化1】

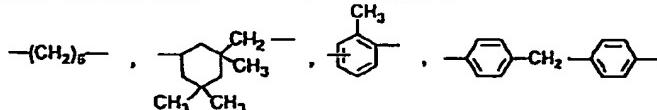


(式中のRは水素原子またはメチル基、nは1~10の整数を示す)。

## 【化2】



(式中のRは水素原子またはメチル基、Xは



## ※ 【化5】

nは1~10の整数を示す)の構造を有するフッ素含有化合物を使用することを特徴とするホログラム。

【請求項2】 バインダーポリマー、光重合可能な化合物および光重合開始剤とからなる記録担体をレーザー光の干渉パターンに露出した後、該記録担体を光または熱重合可能な化合物、或いは光または熱重合可能な化合物とこの化合物の重合を開始させる化合物を含有する現像液に浸漬して現像処理を行ない、ついで熱又は光により記録担体を硬化させるホログラム形成方法であって、記録担体中に含有される光重合可能な化合物と、現像液に含有される光または熱重合可能な化合物のどちらか一方が化1、化2、化3または化4の構造を持つフッ素含有化合物であることを特徴とするホログラムの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

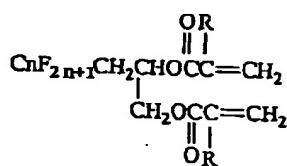
【産業上の利用分野】この発明は、ホログラムおよびその形成方法、特に体積位相型ホログラムおよびその形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来のホログラムおよびその形成方法としては、例えば米国特許第3,993,485号明細書、同第4,173,474号明細書、同第4,942,112号明細書、特開平2-3081号公報、特開平2-3082号公報に記載されているもの、また、オプティカルエンジニアリング、June, Vol. 50

\* (式中のRは水素原子またはメチル基、nは1または2を示す)、

## 【化3】



10 (式中のRは水素原子またはメチル基、nは1~10の整数を示す)または

## 【化4】

## ※ 【化5】

★1. 28, No. 6, P586 ~591 (1989)、電子通信学会技術研究報告Vol. 86, No. 134, P 9~13に記載されているものなどがあった。これらの従来技術はドライプロセスによるものとウェットプロセスによるものとに大別される。ウェットプロセスによるホログラム形成方法は効率のよいホログラムが得られやすい、どの回折波長にも対応できるなど、ドライプロセスに対する優位性が多いが、その反面プロセスが複雑で製造条件に左右されやすい欠点もあった。

【0003】上記の欠点を改良した従来技術としては、バインダーポリマー、モノマー、光重合開始剤などで組成される記録担体に、レーザーによって干渉パターンを露出した後、記録担体中に含まれるモノマーとは異なる

40 モノマーを含有する現像液に浸漬し、干渉パターンに従って記録担体中のモノマーを抽出し、現像液中のモノマーで置換してホログラムを形成する方法があった。このホログラム形成方法においては記録担体中に使用するモノマーをホストモノマー、現像液に含有されるモノマーをゲストモノマーと称するが、その一方にはより屈折率の高い化合物を、もう一方にはより屈折率の低い化合物を選択することが、高効率のホログラムを形成するためのポイントであった。特に低屈折率成分として、ゲストモノマーに屈折率1.33~1.38のテトラフルオロプロピルアクリレート、ヘptaデカフルオロデシルアクリレー

3

ト、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘアタデカフルオロデシルメタクリレートを使用して、回折中心波長が500nm付近で80%前後までの効率を持つホログラムが得られた例があった。

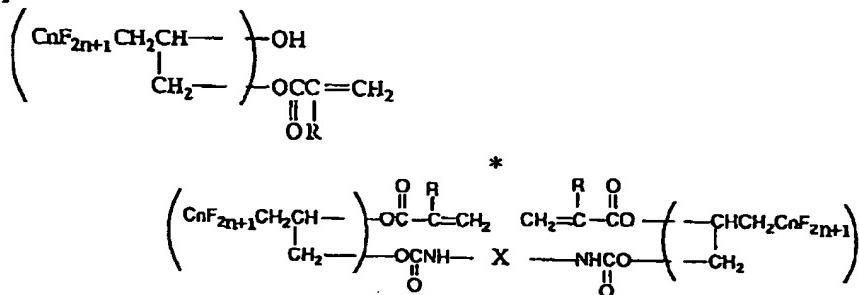
## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来例で使用されているフッ素系モノマーは、ゲストモノマーとして記録担体中に注入された場合、一旦置かれた場所から非常に流出しやすい性質を有していたため、干渉パターンが固定される前に、これらのゲストモノマーがかなり流出し、低屈折率のものを使用してもその効果が完全には生かされず、回折中心波長500nm前後の場合は90%以上の高効率ホログラムは得られない。また、回折中心波長がさらに長い場合には効率は低下し、70%以下になるという問題点があった。

## 【0005】

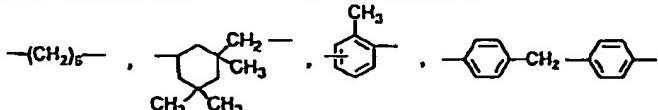
【課題を解決するための手段】この発明は、このような従来の問題点に着目してなされたもので、第1の発明は屈折率の異なる2種以上の化合物の分布によって、その回折格子が形成される体積位相型ホログラムにおいて、  
20 低屈折率化合物として次式

## 【化6】



(式中のRは水素原子またはメチル基、Xは

\* 【化10】



nは1~10の整数を示す)の構造を有するフッ素含有化合物を使用したことを特徴とするホログラムに関するものである。

【0006】また第2の発明はホログラムの形成方法に関するものであって、該形成方法はバインダーポリマー、ホストモノマーである光重合可能な化合物および光重合開始剤とからなる記録担体をレーザー光の干渉パターンに露出した後、該記録担体を、ゲストモノマーである光または熱重合可能な化合物、或いはゲストモノマーとゲストモノマーの重合を開始させる化合物を含有する現像液に浸漬して現像処理を行ない、ついで熱または光により記録担体を硬化させるホログラムの形成方法であって、ホストモノマーとゲストモノマーのどちらか一

★方、好ましくはゲストモノマーに、化6、化7、化8または化9の構造を有するフッ素含有化合物であることを

40 特徴とするものである。

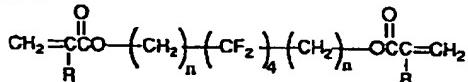
【0007】以下、この発明の詳細を説明する。まず、記録担体を構成する成分について説明する。バインダーポリマーとしては、ポリメタクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、又はその誘導体、ポリ-N-ビニルビロリドン又はその誘導体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはその半エス

テル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル

4

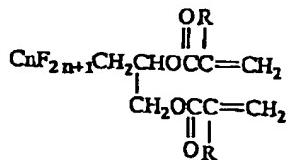
\* (式中のRは水素原子またはメチル基、nは1~10の整数を示す)、

## 【化7】



(式中のRは水素原子またはメチル基、nは1または2を示す)、

## 【化8】



(式中のRは水素原子またはメチル基、nは1~10の整数を示す)または

## 【化9】

酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル等の共重合可能なモノマー群から選択されるモノマーを重合成分とする共重合体等が用いられる。

【0008】好ましくは、ポリ-N-ビニルカルバゾール又はその誘導体であり、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ビニルカルバゾール-スチレン共重合体、ビニルカルバゾール-塩化ビニル共重合体、ビニルカルバゾール-メチルメタクリレート共重合体、ビニルカルバゾール-ビニルアンスラセン共重合体、ビニルカルバゾール-ビニルビリジン共重合体、ビニルカルバゾール-アクリレート共重合体、ビニルカルバゾール-エチルアクリレート共重合体、ビニルカルバゾール-アクリロニトリル共重合体、ビニルカルバゾール-ブチルアクリレート共重合体、ビニルカルバゾール-ニトロビニルカルバゾール共重合体、ニトロ化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアミノカルバゾール、ビニルカルバゾール-N-メチルアミノビニルカルバゾール共重合体、ハロゲン置換ポリ-N-ビニルカルバゾール、ビニルカルバゾール-ジプロムビニルカルバゾール共重合体、ポリヨードビニルカルバゾール、ポリベンジリデンビニルカルバゾール、ポリプロペニルカルバゾール等が挙げられる。

【0009】次に、光重合可能な化合物（ホストモノマー）について説明する。ホストモノマーとしては、1分子中に少なくともエチレン性不飽和二重結合を1個有するモノマー、オリゴマー、アレポリマー及びそれらの混合物が挙げられる。具体的には不飽和カルボン酸及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等である。

【0010】さらに具体的には、不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、及びこれらのハロゲン置換不飽和カルボン酸、例えば塩素化不飽和カルボン酸、臭素化不飽和カルボン酸等が挙げられる。不飽和カルボン酸の塩としては前述の酸のナトリウム塩及びカリウム塩等がある。

【0011】また、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ベンタエリスリトールトリメタクリレート、ベンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジベンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジベンタエリスリトールトリメタクリレート、ジベンタエリスリトールトリメタクリレート、ジベンタエリスリトールトリメタクリレート、ジベンタエリスリトールトリメタクリレート、ジベンタエリスリトールトリメタクリレート、ジベンタエリスリトールトリメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ソルビトールヘキサメタクリレート、ビス-[p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタン、ビス-[p-(アクリルオキシエトキシフェニル)ジメチルメタン、2-ヒドロキシプロビルメタクリレート等が挙げられる。

タエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールジアクリレート、ジベンタエリスリトールトリアクリレート、ジベンタエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールベンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、2-ヒドロキシプロビルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、また、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、テトラメチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ベンタエリスリトールトリメタクリレート、ベンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジベンタエリスリトールトリメタクリレート、ジベンタエリスリトールトリメタクリレート、ジベンタエリスリトールトリメタクリレート、ジベンタエリスリトールトリメタクリレート、ジベンタエリスリトールトリメタクリレート、ジベンタエリスリトールトリメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールヘキサメタクリレート、ビス-[p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタン、ビス-[p-(アクリルオキシエトキシフェニル)ジメチルメタン、2-ヒドロキシプロビルメタクリレート等が挙げられる。

【0012】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテライタコネート等が挙げられる。

【0013】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラクロトネート等が挙げられる。

【0014】イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトルジイソクロトネート、ソルビトールテライソクロトネート等が挙げられる。

【0015】マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。

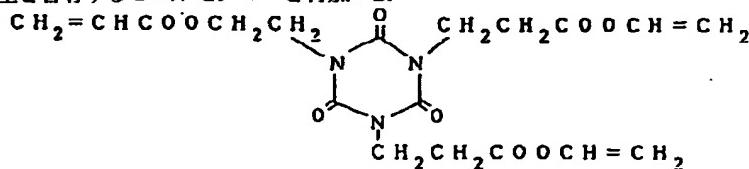
【0016】ハロゲン化不飽和カルボン酸としては、2, 2, 3, 3-テトラフルオロアロビルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロアロブリルメタクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート等が挙げられる。

【0017】また、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドとしては、メチレンビスアクリラミド、メチレンビスマタクリラミド、1, 6-ヘキサメチレンビスマクアリラミド、1, 6-ヘキサメチレンメタクリラミド、ジエチレントリアミントリスマクリラミド、キシリレンビスマクアリラミド、キシリレンビスマタクリラミド、アクリラミドブチルアルデヒドジメチルアセタール等が挙げられる。

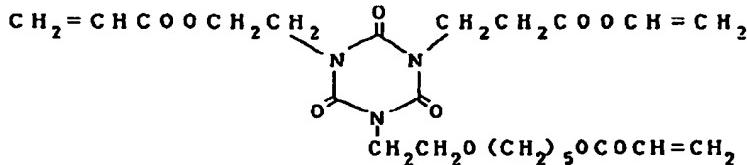
【0018】その他の例としては、特公昭48-41708号公報に記載された1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、下記一般式



(式中のR<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>は水素原子或いはメチル基を表わす)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加\*20

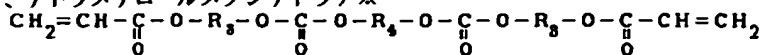


## 【化12】



で表わされるトリアクリレート類、例えば、東亜合成化学工業(株)製、商品名、アクロニクスMB15又はMB25、また、2, 2'-ビス(4-アクリロキシ・ジエトキシフェニル)プロパン(新中村化学(株)製、商品名、NK

エステル A-BPE-4)、テトラメチロールメタンテトラア※

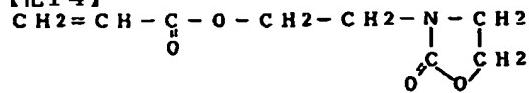


※クリレート(新中村化学(株)製、商品名、NKエステル A-TMMT)等も使用することができる。

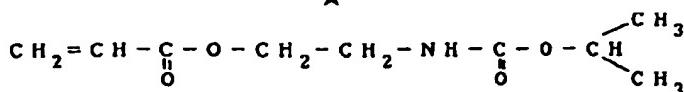
## 【0022】下記構造式

## 【化13】

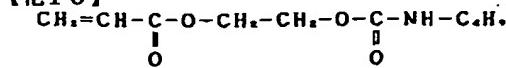
## 【化14】



## ★【化15】



## 【化16】



★で表わされる4種の化合物例えば、SNPE社製、商品名、ACTICRYL CL 993, 959, 960, 1039も有効である。

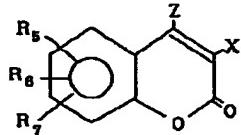
【0023】さらに化6、化7、化8、化9の構造を有するフッ素含有化合物を用いることもできる。

【0024】次に、光重合開始剤としては、ベンゾインアルキルエーテル類、ケタール類、オキシムエステル類、ベンゾフェノン、チオキサントン誘導体、キノン、チオアクリドンなどの芳香族ケトン類、1, 3-ジ(1-ブチルジオキシカルボニル)ベンゼン、ヨードニウム塩類、ジアミニン、ローダミン、サフラニン、マラカイトグリーン、メチレンブルーなどのアルキルまたはアルキルほう酸塩、鉄-アレーン錯体、ビスイミダゾール類、N-アリールグリシンなどを使用することができる。

【0025】また、光重合開始剤の感度を増すために、可視光増感色素を加えた系とする事が望ましい。可視光増感色素としては、例えばミヒラーズケトンなどの芳香族アミン、キサンテン系色素、チオピリリウム塩、メロシニン・キノリン系色素、クマリン・ケトクマリン系色素、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、ジアミニン、フタロシアミニン、ポルフィン、ローダミン、サフラニン、マラカイトグリーン、メチレングリーン等が用いられる。

【0026】特に好ましいのは、下記一般式

【化17】



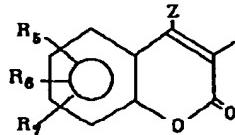
(式中のR<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>はそれぞれ水素原子、又は塩素原子、又は低級ジアルキルアミノ基、又は低級ジアルケニルアミノ基又は脂環式アミノ基、Xは炭素及びヘテロ原子の総数が5～9個の複素環基、又は-COY基を表わす。ここにYは炭素数1～4の置換又は非置換のアルキル基、低級アルコキシ基、置換又は非置換のフェニル基、置換又は非置換のステリル基、又は置換又は非置換の3'-クマリノ基、Zは水素原子又はシアノ基を示す。)で表わされるクマリン化合物と有機過酸化物からなる重合開始剤の系である。上式においてR<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>として好ましくは水素原子、塩素原子、メトキシ、エトキシ、ブトキシ等の低級アルコキシ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、N-メチル-N-プロピルアミノ等の低級ジアルキルアミノ基、N-モルホリノ、N-ビペリジノ等の脂環式アミノ基、ジプロペニルアミノ、ジ(α-メチルプロペニル)アミノ基等の低級ジアルケニルアミノ基等が挙げられる。

【0027】また、Xにおける複素環基としては2-イミダゾール、2-N-メチルイミダゾール、2-ベンズイミダゾール、2-(4-フェニル)-1イミダゾール、2-オキサゾール、2-ベンズオキサゾール、2-(4-フェニル)オキサゾール、2-チアゾール、2-ベンズチアゾール、2-(4-フェニル)チアゾール、2-

(5-フェニル)チアゾール、2-(5-トリル)チアゾール、2-(5-ビフェニル)チアゾール、2-(5-p-メトキシフェニル)チアゾール、2-(5-p-クロルフェニル)チアゾール等の残基が挙げられる。

【0028】さらに、-COY基におけるYとしてはメチル、エチル、プロピル、ヘキシル、β-シアノエチル、エトキシカルボニルメチル、ブトキシカルボニルメチルなどの置換又は非置換のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基、フェニル、p-シアノフェニル、p-メチルフェニル、p-メトキシフェニル、m-ヒドロキシカルボニルフェニル等の置換又は非置換のフェニル基、ステリル、p-メトキシステリル、p-シアノステリル、m-クロルステリル等のステリル基、及び下記一般式

【化18】



(式中のR<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、Zは前記化17におけるものと同じものを示す)で表わされる3-クマリノ基等が挙げられる。

【0029】クマリン化合物の具体例としては3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジメトキシクマリン、メチル、7-ジエチルアミノ-3-クマリノイルアセテート、3-シンナモイル-7-ジエチルアミノクマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシアミノ)クマリン、7-ジエチルアミノ-5, 7'-ジメトキシ-3, 3'-ビスクマリン、3-(2'-ベンズイミダゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンズオキサゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(5'-フェニルチアゾイル-2')-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンズチアゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3, 3'-カルボニルビス(4-シアノ-7-ジエチルアミノ)クマリン等が挙げられる。

【0030】有機過酸化物とクマリン化合物との割合は、クマリン化合物1重量部に対して有機過酸化物1重量部～100重量部、好ましくはクマリン化合物1重量部に対して、有機過酸化物1重量部～50重量部の割合で使用する。

【0031】記録担体を構成する各成分の組成比は、好ましくはバインダーポリマー100重量部に対して、ホストモノマーを10重量部～300重量部、光重合開始剤又は可視光増感色素を含む光重合開始剤の系を1～100重量部である。特に好ましくは、バインダーポリマー100重

11

量部に対して、ホストモノマーを30重量部～150重量部、光重合開始剤と可視光増感色素をあわせて1重量部から30重量部の割合で使用する。

【0032】また、上記組成物の他に記録担体には酸素捕獲剤、熱重合禁止剤、可塑剤、紫外線吸収剤などの成分を添加することもできる。

【0033】本発明においては、上記組成物を例えればベンゼン、クロルベンゼン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジクロルエタン、ジクロルメタン、クロロホルム等の溶媒に溶解して感光液とし、ガラス又は透明樹脂製の板又はフィルム上に塗布する。その後乾燥を行ない、溶媒を蒸発させ記録担体を得る。

【0034】感光液の塗布方法としては、スピナーコーティング、ブレードコーティング、ロールコーティング等があり、乾燥後、膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ ～ $100\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布を行なう。膜厚の調整は溶媒中の組成物の濃度、塗布時の膜厚などで行なわれるが、場合によっては数回の塗布及び乾燥を繰り返し、厚膜を得ることもできる。尚、バインダーポリマー自体の支持性を利用してそれ自身をフィルム化してもよい。さらに、記録担体の空気に接触している面には、ポリビニルアルコール水溶液などでコーティングを行ない、空気を遮断するようになると、酸素による重合阻害が生じず、感度を上げることができる。

【0035】このようにして得られる記録担体は、例えば $457.9\text{nm}$ 、 $488\text{nm}$ 、 $514.5\text{nm}$ 、 $528.7\text{nm}$ 等に輝線を有するレーザー光に感度を有しており、例えば $488\text{nm}$ の波長を有するアルゴンイオンレーザーに対して $1\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーで実用域での回折効率を与えるものである。

【0036】次に、本発明のホログラム形成方法を説明する。本発明のホログラム形成方法は、輻射線への記録担体の露出工程、ゲストモノマーを含有する現像液を使用しての現像工程、そしてゲストモノマーでホストモノマーを部分的に置換された記録担体の光又は熱硬化過程による。記録担体の輻射線への露出工程において、使用し得る輻射線としては、レーザー光線、水銀ランプ等を光源とする輻射線が好ましい。

【0037】ホログラム形成に際しては、例えば、ある特定の波長に対するミラーを形成する場合には、図1のようなリップマン型ホログラム形成装置、図2のようなデニシューク型ホログラム形成装置が用いられる。また、アルゴンレーザーから発信されるような $500\text{nm}$ 前後の波長の光を用いても、図3又は図4のようなガラスブロックを使用した光学系を用いれば、近赤外線などの比較的長い波長の光線を反射するようなミラーを形成することができる。なお図1～図4において1はアルゴンレーザー、2はスペイシャルフィルター、3はレンズ、4は記録担体、5はアルミニウム平面ミラー、6は屈折率マッチング液、7はレーザー光線、8はミラー、9はハ

12

ーフミラー、10はガラスブロックを示す。

【0038】次に、記録担体に現像処理を行なう。露光前に記録担体の露出面にポリビニルアルコールなどによるコーティング処理を行なった場合には、コーティング膜を剥す。現像処理はホログラム潜像が形成された記録担体を、ゲストモノマーを含有する現像液またはゲストモノマーとゲストモノマーの重合を開始させる化合物を含有する現像液に浸漬することにより行なわれる。現像液にゲストモノマーの重合を開始させるための化合物を加えると、この後に行なうホログラムの固定を迅速に行なうことができる。この現像工程は、記録担体に、その形成されたホログラムパターンに応じて、未重合のホストモノマーまたはホストモノマーの低重合度成分を現像液中に溶出させるとともに、記録担体中にゲストモノマー及び重合開始剤を含有する現像液を浸透させて、未重合のホストモノマーまたはホストモノマーの低重合度成分をゲストモノマーで置換する、又はホストモノマーにゲストモノマーを付加させるものである。

【0039】現像液における溶媒は、露光によりホログラム潜像を形成された記録担体中の、バインダーポリマー及びホストモノマーの重合体を、あまり溶解しない、又は殆ど溶解しないもので、未重合のホストモノマー又はホストモノマーの低重合度の成分を速やかに溶出させるものでなければならない。また、記録担体に崩潤又は収縮を生じさせる機能を含むものでもよい。具体的には、例えはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、クメン、フェノール、クレゾール、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ニトロベンゼン、ベンジルアルコール、ベンジルクロライド、ベニジルブロマイド、 $\alpha$ -メチルナフタリン、 $\alpha$ -クロルナフタリン等のベンゼン、ナフタリンの誘導体、また、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン等のアルカン、シクロアルカン類、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール等のアルコール類、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル、蟻酸エチル、プロピオン酸メチル等のエステル類等が使用され、又これらの混合溶媒を使用してもよい。

【0040】次に、現像液における光または熱重合可能な化合物（ゲストモノマー）について説明する。ゲストモノマーとしてはホストモノマーとして記載したものを使用することができる。ただしホストモノマーとゲストモノマーのどちらか一方には、化6、化7、化8または化9の構造を有するフッ素化合物を必ず使用しなければならない。好ましくはゲストモノマーに上記フッ素化合物を使用する。

【0041】現像液に重合開始剤を加える場合には、以下に記述するようなものを使用することができる。ゲストモノマーを光重合により硬化させる場合には、例えばベンゾインアルキルエーテル類、ケタール類、オキシムエステル類、ベンゾフェノン、チオキサントン誘導体、キノン、チオアクリドンなどの芳香族ケトン類、1,3-ジ(テープチルジオキシカルボニルベンゼン、ヨードニウム塩類、ジアミン、ローダミン、サフラニン、マラカイトグリーン、メチレンブルーなどのアルキルまたはアルキルほう酸塩、鉄-アレーン錯体、ビスイミダゾール類、N-アリールグリシンなどを使用することができる。

【0042】メチルケトンバーオキサイド、シクロヘキサンバーオキサイド、アセチルアセトンバーオキサイド、テープチルバーオキサイド、クメンハイドロバーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンバーオキサイド、テープチルクミルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(テープチルクミルバーオキシソプロピル)ベンゼン、テープチルバーオキシイソプロピルカーボネート、ベンゾイルバーオキサイド、ジ(テープチルバーオキシ)イソフタレート、ジ(テープチルバーオキシ)テレフタレート、ジ(テープチルバーオキシ)フタレート、テープチルバーオキシベンゾエート、3,3',4,4'-テトラ-(テープチルバーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,5-ジメチル-2,5-(ジベンゾイルバーオキシ)ヘキサン等の有機過酸化物は、光重合及び熱重合のどちらの重合開始剤としても使用することができる。また熱重合開始剤としては、アソビスイソブチロニトリル(AIBN)などのアゾ系のラジカル重合開始剤を用いることができる。

【0043】現像工程としては、上記の工程以外に、まず溶媒のみを使用して記録担体の未重合のホストモノマーをホストモノマーの低重合成分を除去してからゲストモノマーに浸漬してもよい。

【0044】現像液におけるゲストモノマーの濃度は適\*

- ・ポリ-N-ビニルカルバゾール(亜南香料(株)製、商品名、ツビコール-210  
、平均分子量80万) —— 1.0g
- ・トリプロモフェノールメタクリレート(第一工業製薬(株)製、商品名、ニューフロンティアBR-31) —— 0.5g
- ・3,3',4,4'-テトラ(テープチルバーオキシカルボニル)ベンゾフェノン —— 0.08 g
- ・3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン) —— 0.003g

を有する組成物を1,4-ジオキサン15gに溶解し、0.25μmのフィルターで済過し、感光液を得た。この感光液を1.5mm厚のガラス板上に約0.1mm(4ミル)の厚さに製膜し、74°Cで30分間乾燥した後、厚さ10μmの記録担体を得た。記録担体の表面にはポリビニルアルコール(クラレ(株)製、重合度500、鹹化度88%)の10%水溶液を、スピンドルで2000rpmで20秒間回転塗布し、風乾させた。

\*宜設定されるが、10重量%~70重量%が好ましい。10重量%未満では置換を行なうためのゲストモノマーが不足し、70重量%を越えると溶媒濃度が小さくなりすぎるためホストモノマーを十分に抽出することができない。また、重合開始剤を加える場合には、ゲストモノマー100重量部に対して、重合開始剤1重量部~100重量部が好ましい。

【0045】また、現像液における溶媒またはゲストモノマーを適宜選択することにより、記録担体の膨潤、収縮の程度を調節し、干渉線の間隔を制御することができる。好ましくは、現像処理を終えた後、記録担体の露出表面をガラスや樹脂製のプレートまたはフィルムでカバーし、ホストモノマーを置換したゲストモノマーが流出することを防止する。

【0046】続けて記録担体は硬化工程に付される。硬化工程では、現像処理により記録担体中に残留した現像液溶媒を適宜取り除き、記録担体を紫外線等の光照射するかあるいは加熱することによりゲストモノマーを硬化させ、ホログラムを固定する。前工程において、記録担体の露出表面をプレートやフィルムなどでカバーした場合には、ゲストモノマーの硬化終了後にこれを取り外すこともできる。

【0047】

【作用】次に作用を説明する。本発明において使用するフッ素含有化合物は、屈折率が1.4以下と低い値を持つため、ホログラムを形成する低屈折率成分として優れた特性を持ち、特にゲストモノマーとして使用した場合、記録担体中に注入された後も流逝しにくい性質を持つことから、極めて効率が高い体積位相型ホログラムを形成

30 することができる。

【0048】

【実施例】次に本発明を実施例により説明する。

#### 実施例1

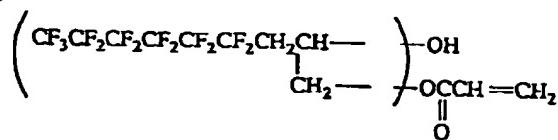
#### 下記組成

【表1】

※【0049】ついで、図2に示す光学系を用いて、アルゴンレーザーによる488nmの波長の光で、レーザー光の記録担体への入射角を両面とも40度、露光エネルギーを30mJ/cm<sup>2</sup>になるように、ホログラムを露光した。露光後、記録担体表面のポリビニルアルコール膜を除去した。その後、現像処理を行なった。現像液は、次式

【化19】

15



で表わされる化合物の40重量%アセトン溶液を用いた。記録担体を上記組成物の現像液に20秒間攪拌しながら浸漬し、引き上げた後手早く記録担体の露出面をガラス板を用いて封止した。現像処理を終えた記録担体を室内の蛍光灯の下で固定化のための露光を行なった。3時間後にゲストモノマーの硬化がほぼ終了したので、記録担体の露出面を覆っていたガラス板を取り外し、体積位相型反射ホログラムを得た。ホログラムの回折効率は98%、回折中心波長は480nmであった。

## 【0050】実施例2

実施例1と同様に記録担体を作製し、図3に示す方法で488nmのアルゴンイオンレーザーで露光を行なった。露光条件は、レーザー光のガラスブロックへの入射角を20度、露光エネルギー量を $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした。露光後記録担体表面のコーティング膜を剥し、現像処理を行なった。現像液にはゲストモノマーとして次式

[120]



で表わされる化合物を35重量%含むアセトン溶液を用い、液を攪拌しながら記録担体を20秒間現像液に浸漬した。現像処理後実施例1と同様にゲストモノマーの硬化\*

で表わされる化合物を使用して、図1に示す露光方法で、波長514.5nmのアルゴンレーザー光で露光を行なった。記録媒体へのレーザー光の入射角は30度、露光エネルギー量は40mJ/cm<sup>2</sup>とした。その後実施例1と同様に現像、硬化処理を行ないホログラムを得た。ホログラムの回折効率は96%、回折中心波長は510nmであった。

[0053] 害描例5

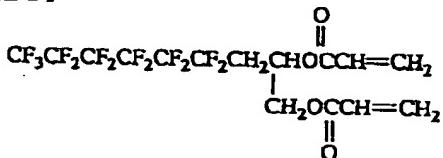
実施例1において、ホストモノマーとしてテトラプロモビスフェノールAジメタクリレート（第一工業製薬（株）製、商品名、ニューフロンティアBR-42M）、ゲストモノマーとして化20の化合物を使用し、図1に示す露光方法で、波長514.5nmのアルゴンレーザー光で露光を行なった。記録担体へのレーザー光の入射角は30度、露光エネルギー量は40mJ/cm<sup>2</sup>とした。その後実施例1と同様に現像、硬化処理を行ないホログラムを得た。ホログラムの回折効率は96%、回折中心波長は520nmであった。

\*処理を行ない、ホログラムを得た。ホログラムの回折効率は75%、回折中心波長は1030nmであった。

【0051】実施例3

実施例1においてホストモノマーとして次式

10 【化21】

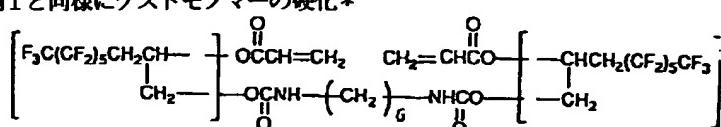


で表わされる化合物を用い、ゲストモノマーとしてトリプロモフェノールアクリレート(第一工業製薬(株)製、商品名、ニューフロンティアBR31)を用いて、他の20条件を同様にしてホログラムを形成した。ホログラムの回折効率は91%、回折中心波長は560nmであった。

【0052】寒施例4

実施例1において、ホストモノマーとしてトリプロモフェノールメタクリレート（第一工業製薬（株）製、商品名、ニューフロンティアBR-31M）を用い、ゲストモノマーとして次式

(422)



※【0054】案施例6

実施例1において、ホストモノマーとしてテトラプロモビスフェノールAジアクリレート（第一工業製薬（株）製、商品名、ニューフロンティアBR-42）を、ゲストモノマーとして化19の化合物を使用し、実施例1と同様にホログラムを形成した。ホログラムの回折効率は94%

40 回折中心波長は480nm であった

[0055]

【発明の効果】以上説明してきたように、この発明によれば、体積位相型ホログラムを形成するホストモノマーとゲストモノマーのどちらか一方に、好ましくはゲストモノマーに化6、化7、化8または化9の構造を有するフッ素含有化合物を使用することにより、効率が著しく改善されたホログラムが得られるという効果が得られた。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】ホログラフィック回折格子電光法の説明図である

17

る。

【図2】他の方法によるホログラフィック回折格子露光法の説明図である。

【図3】ガラスブロックを用いたホログラム形成装置によるホログラフィック回折格子露光法の説明図である。

【図4】ガラスブロックを用いた他のホログラム形成装置によるホログラフィック回折格子露光法の説明図である。

【符号の説明】

1 アルゴンレーザー

18

2 スペイシャルフィルター

3 レンズ

4 記録担体

5 アルミニウム平面ミラー

6 屈折率マッチング液

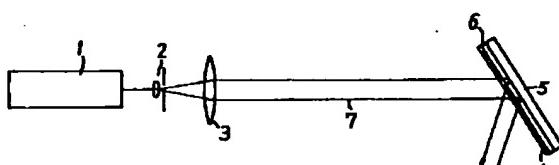
7 レーザー光線

8 ミラー

9 ハーフミラー

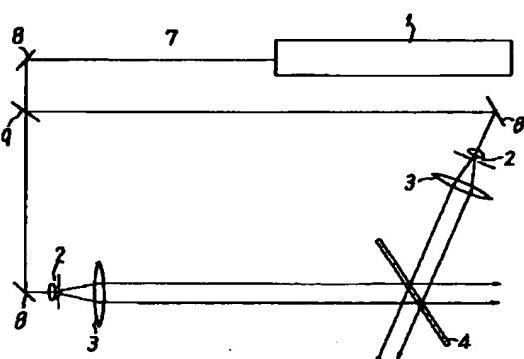
10 ガラスブロック

【図1】

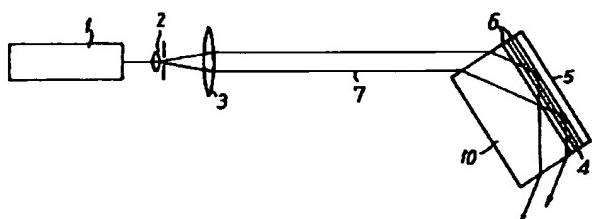


10

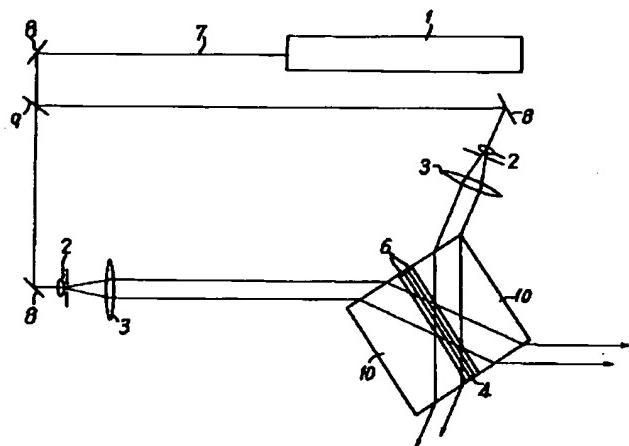
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 石井 一彦  
埼玉県与野市上落合1039

(72)発明者 志村 克則  
埼玉県与野市上落合1090

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to a hologram and its formation approach especially a volume phase mold hologram, and its formation approach.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] As a conventional hologram and its conventional formation approach for example, a U.S. Pat. No. 3,993,485 specification -- said -- the 4,173,474th a number specification -- said -- the 4,942,112nd what is indicated by a number specification, JP,2-3081,A, and JP,2-3082,A -- Moreover, there were optical engineering, June, Vol.28, No.6, P586 -591 (1989), Institute of Electronics and Communication Engineers technical research report Vol.86, No.134, a thing indicated by P9-13. These conventional techniques are divided roughly into what is depended on a dry process, and the thing to depend on wet process. There was many predominance over a dry process -- that an efficient hologram is easy to be obtained and the hologram formation approach by wet process can respond to every diffracted-wave length -- but on the other hand the fault which a process is complicated and tends to be influenced by manufacture conditions also had them.

[0003] After exposing an interference pattern to the record carrier composed by the binder polymer, the monomer, a photopolymerization initiator, etc. with laser as a conventional technique which improved the above-mentioned fault, it was immersed in the developer containing a different monomer from the monomer contained in a record carrier, the monomer in a record carrier was extracted according to the interference pattern, and there was the approach of permuting by the monomer in a developer and forming a hologram. Although the monomer which contains the monomer used into a record carrier in this hologram formation approach in a host monomer and a developer was called the guest monomer, it was the point for forming an efficient hologram to choose a compound with a more high refractive index as one of these, and to choose a compound with a more low refractive index as another side. The tetrafluoropropylacrylate of refractive indexes 1.33-1.38, heptadeca fluoro decyl acrylate, tetrafluoro propyl methacrylate, and heptadeca fluoro DESHIRU methacrylate are especially used for a guest monomer as a low refractive-index component, and diffraction core wavelength is 500nm. There was an example from which the hologram which has the effectiveness of 80% order near was obtained.

**[0004]**

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the fluorine system monomer currently used in such a conventional example Since it had the property which is very easy to flow out of the once placed location when poured in into a record carrier as a guest monomer, Before an interference pattern is fixed, even if these guest monomers flow out considerably and use the thing of a low refractive index, the effectiveness is not employed efficiently completely, but it is the diffraction core wavelength of 500nm. In before and after, 90% or more of efficient hologram is not obtained. Moreover, when diffraction core wavelength was still longer, effectiveness fell and had the trouble of becoming 70% or less.

**[0005]**

[Means for Solving the Problem] The 1st invention is set by having made this invention paying attention to such a conventional trouble to the volume phase mold hologram in which that diffraction grating is formed according to distribution of two or more sorts of compounds with which refractive indexes differ, and it is a degree type [\*\* 6] as a low refractive-index compound.

ID=000007

They are (in R in a formula, a hydrogen atom or a methyl group, and n show the integer of 1-10), and [Formula 7].

ID=000008

They are (in R in a formula, a hydrogen atom or a methyl group, and n show 1 or 2), and [Formula 8].

ID=000009

(As for a hydrogen atom or a methyl group, and n, R in a formula shows the integer of 1-10) Or [Formula 9]

ID=000010

(For R in a formula, a hydrogen atom or a methyl group, and X are [Formula 10].)

ID=000011

n is related with the hologram characterized by using the fluorine content compound which has the structure which shows the integer of 1-10.

[0006] The 2nd invention is a thing about the formation approach of a hologram. This formation approach Moreover, a binder polymer, After exposing to the interference pattern of laser light the record carrier which consists of the compound which can be photopolymerized and photopolymerization initiator which are a host monomer, The light which is a guest monomer about this record carrier, or the compound in which thermal polymerization is possible, Or it is immersed in the developer containing the compound which makes the polymerization of a guest monomer and a guest monomer start, and a development is performed. Subsequently, it is the formation approach of the hologram which stiffens a record carrier by heat or light, and is characterized by being one of a host monomer and the guest monomers, and the fluorine content compound which has the structure of \*\* 6, \*\* 7, \*\* 8, or \*\* 9 in a guest monomer preferably.

[0007] Hereafter, the detail of this invention is explained. First, the component which constitutes a record carrier is explained. As a binder polymer, polymethacrylic acid ester or its partial hydrolysate, Polyvinyl acetate or its hydrolyzate, polystyrene, a polyvinyl butyral, Polychloroprene, a polyvinyl chloride, chlorinated polyethylene, chlorination polypropylene, Polly N-vinylcarbazole or its derivative,

Polly N-vinyl pyrrolidone, or its derivative, The copolymer of styrene and a maleic anhydride or its half-ester, an acrylic acid, The copolymer which uses as a polymerization component the monomer chosen from the monomer group of acrylic ester, a methacrylic acid, methacrylic ester, acrylamide, acrylic nitril, etc. which can be copolymerized is used.

[0008] They are Polly N-vinylcarbazole or its derivative preferably. For example, a Polly N-vinylcarbazole and vinylcarbazole-styrene copolymer, A vinylcarbazole-vinyl chloride copolymer, a vinylcarbazole-methyl methacrylate copolymer, A vinylcarbazole-vinyl anthracene copolymer, a vinylcarbazole-vinylpyridine copolymer, A vinylcarbazole-acrylate copolymer, a vinylcarbazole-ethyl acrylate copolymer, A vinylcarbazole-acrylonitrile copolymer, a vinylcarbazole-butyl acrylate copolymer, A vinylcarbazole-nitro vinylcarbazole copolymer, nitration Polly N-vinylcarbazole, A polyvinyl amino carbazole and vinylcarbazole-N-methylamino vinylcarbazole copolymer, halogenation Polly N-vinylcarbazole and vinylcarbazole - a jib -- a ROM vinylcarbazole copolymer, poly iodine vinylcarbazole, the poly benzylidene vinylcarbazole, a poly propenyl carbazole, etc. are mentioned.

[0009] Next, the compound (host monomer) which can be photopolymerized is explained. As a host monomer, the monomer which has one ethylene nature partial saturation double bond at least, oligomer, prepolymers, and those mixture are mentioned into 1 molecule. Specifically, they are unsaturated carboxylic acid and its salt, the ester of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series polyhydric-alcohol compound, the amide of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series multiple-valued amine compound, etc.

[0010] As unsaturated carboxylic acid, an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, a crotonic acid, isocrotonic acid, maleic acids and these halogenation unsaturated carboxylic acid, for example, chlorination unsaturated carboxylic acid, bromination unsaturated carboxylic acid, etc. are still more specifically mentioned. As a salt of unsaturated carboxylic acid, there are above-mentioned sodium salt, potassium salt, etc. of an acid.

[0011] moreover, as ester of an aliphatic series polyhydric-alcohol compound and unsaturated carboxylic acid Ethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, 1,3-butanediol diacrylate, tetramethylene glycol diacrylate, Propylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, the TORIMECHI toll pro pantry (acryloyloxypropyl) ether, Trimethylol triacrylate, hexanediol diacrylate, 1, 4-cyclohexane diol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, Pentaerythritol diacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, Pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol diacrylate, Dipentaerythritol triacrylate, dipentaerythritol tetraacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, a sorbitol thoria chestnut rate, Sorbitol tetraacrylate, sorbitol pentaacrylate, Sorbitol hexa acrylate, Tori (acryloyloxyethyl) ISOA nurate, Polyester acrylate oligomer, 2-hydroxypropyl acrylate, Tetrahydrofurfuryl acrylate and ethylene glycol dimethacrylate, Triethylene glycol dimethacrylate, 1,3-butanediol dimethacrylate, Tetramethylene glycol dimethacrylate, propylene glycol dimethacrylate, Neopentyl glycol dimethacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, Trimethylethane trimethacrylate, hexanedioldimethacrylate, 1, 4-cyclohexane diol dimethacrylate, tetraethylene glycol dimethacrylate, Pentaerythritol dimethacrylate, pentaerythritol trimethacrylate, Pentaerythritol tetra-methacrylate, dipentaerythritol dimethacrylate, Dipentaerythritol trimethacrylate, dipentaerythritol tetra-methacrylate, Dipentaerythritol hexamethacrylate, sorbitol trimethacrylate, Sorbitol tetra-methacrylate, sorbitol pentamethacrylate, Sorbitol hexa methacrylate, screw-[p-(3-metacryloxy-2-hydroxy propoxy) phenyl] dimethylmethane, screw - [p - (acrylic oxyethoxy phenyl) dimethylmethane, 2-hydroxypropyl methacrylate, etc. are mentioned.)

[0012] As itaconic-acid ester, ethylene glycol di-itaconate, propylene glycol di-itaconate, 1,3-butanediol itaconate, 1,4-butanediol di-itaconate, tetramethylene glycol di-itaconate, pentaerythritol di-itaconate, sorbitol tetra-itaconate, etc. are mentioned.

[0013] As crotonic-acid ester, ethylene GURIKORUJI crotonate, tetramethylene glycol JIKUROTONETO, pentaerythritol JIKUROTONETO, sorbitol tetra-crotonate, etc. are mentioned.

[0014] As isocrotonic acid ester, ethylene glycol JISO crotonate, pentaerythritol JISO crotonate, sorbitol tetrapod iso crotonate, etc. are mentioned.

[0015] As a maleate, ethylene glycol JIMARETO, pentaerythritol JIMARETO, sorbitol tetra-malate, etc.

are mentioned.

[0016] As halogenation unsaturated carboxylic acid, 2, 2, 3, and 3-tetrafluoropropylacrylate, 1H, 1H and 2H, 2H-heptadeca fluoro decyl acrylate, 2, 2 and 3, 3-tetrafluoro propyl methacrylate, 1H, 1H and 2H, and 2H-heptadeca fluoro DESHIRU methacrylate etc. is mentioned.

[0017] Moreover, as an amide of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series multiple-valued amine compound, methylenebis acrylamide, methylenebis methacrylamide, 1, 6-hexa methylenebis acrylamide, 1, 6-hexamethylene methacrylamide, diethylenetriamine tris acrylamide, xylylene bis-acrylamide, xylylene bis-methacrylamide, an acrylamide butyraldehyde dimethyl acetal, etc. are mentioned.

[0018] The poly isocyanate compound which has two or more isocyanate radicals in one molecule indicated by JP,48-41708,B as other examples, In 1 molecule to which the vinyl monomer containing the hydroxyl group shown by following general formula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}1)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}2)\text{OH}$  ( $\text{R}1$  in a formula and  $\text{R}2$  express a hydrogen atom or a methyl group) was made to add, two or more polymerization nature vinyl groups The vinyl urethane compound to contain is mentioned.

[0019] Moreover, polyfunctional acrylate and methacrylate, such as polyester acrylate and an epoxy resin which are indicated by the urethane acrylate indicated by JP,51-37193,A, JP,52-30490,A, JP,49-43191,B, and JP,48-64183,A, respectively, and an acrylic (meta), can be mentioned.

[0020] It can use, the halogenide, for example, the bromination object etc., of epoxy acrylate etc. further -- a Japanese adhesion association magazine -- Vol.20, No.7, and 300-308 What is indicated by the page as a photoresist monomer and oligomer can be used. The ester of phenols and unsaturated carboxylic acid, for example, tribromophenol acrylate, tribromophenol methacrylate, tetrabromo phenol acrylate, tetrabromobisphenol A di(meth)acrylate, etc. can be used.

[0021] Furthermore, a degree type [\*\* 11]

ID=000012

[Formula 12]

ID=000013

It can come out and a thoria chestnut rate [ which are expressed / made from Toagosei Chemical industry ], for example, product, trade name, AKURONIKUSU M315 or M325 and 2, and 2'-screw (4-acryloxy diethoxyphenyl) propane (the product made from New Nakamura Chemistry, a trade name, NK ester A-BPE -4), tetramethylolmethane tetraacrylate (the product made from New Nakamura Chemistry, a trade name, and NK ester A-TMMT), etc. can be used.

[0022] The following structure expression [\*\* 13]

ID=000014

[Formula 14]

ID=000015

[Formula 15]

ID=000016

## [Formula 16]

 ID=000017

It comes out and four sorts of compounds made from SNPE, for example, a product, expressed, a trade name, ACTICRYL CL 993, 959, 960, and 1039 are effective.

[0023] The fluorine content compound which furthermore has the structure of \*\* 6, \*\* 7, \*\* 8, and \*\* 9 can also be used.

[0024] Next, as a photopolymerization initiator, it is aromatic ketone [, such as benzoin alkyl ether, ketals, oxime ester, a benzophenone, a thioxan ton derivative, a quinone and thio acridone, ], 1, and 3-JI (alkyls, such as t-butyl dioxy carbonyl benzene, iodonium salt, Gia Nin, a rhodamine, a safranine, Malachite Green, and a methylene blue, or alkyl way acid chloride, an iron-arene complex, bis-imidazole derivatives, N-aryl glycine, etc. can be used.).

[0025] Moreover, since the sensibility of a photopolymerization initiator is increased, it is desirable to consider as the system which added light sensitizing dye. As light sensitizing dye, aromatic amines, such as a MIHIRAZU ketone, a xanthene dye, thio pyrylium salt, MEROSHININ quinoline system coloring matter, coumarin keto coumarin system coloring matter, an acridine orange, a benzoflavin, Gia Nin, a phthalocyanine, porphin, a rhodamine, a safranine, Malachite Green, methylene Green, etc. are used, for example.

[0026] Especially a desirable thing is the following general formula [\*\* 17].

 ID=000018

(R5 in a formula, R6, and R7 express a hydrogen atom, a chlorine atom, a low-grade dialkylamino radical, the low-grade dialkenyl amino group, or the alicyclic amino group, and, as for X, the total of carbon and a hetero atom expresses 5-9 heterocycle radicals or -COY radical, respectively.) Y shows the permutation of carbon numbers 1-4 or an unsubstituted alkyl group, a lower alkoxy group, a permutation or an unsubstituted phenyl group, a permutation, an unsubstituted sterile radical, a permutation, or an unsubstituted 3'-KUMARINO radical, and Z shows a hydrogen atom or a cyano group here. It is the system of the polymerization initiator which consists of a coumarin compound expressed and organic peroxide. In an upper type, low-grade dialkenyl amino groups, such as alicyclic amino groups, such as low-grade dialkylamino radicals, such as lower alkoxy groups, such as hydrogen atom, chlorine atom, methoxy, and ethoxy \*\* butoxy, dimethylamino, diethylamino, and N-methyl-N-propylamino, N-morpholino, and N-piperidino, dipropenyl amino, and a JI (alpha-methyl propenyl) amino group, etc. are mentioned preferably as R5, R6, and R7.

[0027] As a heterocycle radical in X, moreover, 2-imidazole, a 2-N-methyl imidazole, 2-benzimidazole 2 -(4-phenyl)- An imidazole, 2-oxazole, 2-benzoxazole, 2-(4-phenyl) oxazole, 2-thiazole, 2-bends thiazole, 2-(4-phenyl) thiazole, 2-(5-phenyl) thiadiazole, Residue, such as 2-(5-tolyl) thiadiazole, 2-(5-biphenyl) thiadiazole, 2-(5-phenyl) OKISA diazole, 2-(5-p-methoxypheny) OKISA diazole, and 2-(5-p-KURORU phenyl) OKISA diazole, is mentioned.

[0028] As Y in -COY radical, furthermore, methyl, ethyl, propyl, Permutations, such as hexyl, beta-cyano ethyl, ethoxy carbonylmethyl, and butoxy carbonylmethyl, or unsubstituted C1 - C6 Alkyl group, Phenyl, p-cyanophenyl, p-methylphenyl, p-methoxypheny, Sterile radicals, such as permutations, such as m-hydroxy carbonyl phenyl, or an unsubstituted phenyl group, sterile one, p-methoxy sterile, p-cyano sterile, and m-KURORU sterile, and the following general formula [\*\* 18]

<input checked="" type="checkbox"/>	ID=000019

3-KUMARINO radical expressed with (the inside R5 of a formula, R6, R7, and Z show the same thing as the thing in the above-izing 17) is mentioned.

[0029] As an example of a coumarin compound, a 3-acetyl-7-dimethylamino coumarin, A 3-benzoyl-7-dimethyl-amino coumarin, the 3-benzoyl -5, 7-dimethoxy coumarin, Methyl, 7-diethylamino-3-KUMARI noil acetate, a 3-cinnamoyl-7-diethylamino coumarin, A 3 and 3'-carbonyl screw (7-diethylamino) coumarin, 3, and 3'-carbonyl screw (5, 7-dimethoxy amino) coumarin, 7-diethylamino -5, 7'-dimethoxy -3, 3'-bisque marine \*\* A 3-(2'-bends imidazoyl)-7-diethylamino coumarin, A 3-(2'-bends OKISAZOIRU)-7-diethylamino coumarin, A 3-(5'-phenyl thiazoyl - 2')-7-diethylamino coumarin, 3-(2'-bends thiazoyl)-7-diethylamino coumarin, 3, and 3'-carbonyl screw (4-cyano-7-diethylamino) coumarin etc. is mentioned.

[0030] the rate of organic peroxide and a coumarin compound -- the coumarin compound 1 weight section -- receiving -- organic peroxide 1 weight section -100 the weight section -- preferably, to the coumarin compound 1 weight section, organic peroxide 1 weight section - 50 weight section comes out comparatively, and it is used.

[0031] The presentation ratio of each component which constitutes a record carrier is the binder polymer 100 preferably. It is a host monomer to the weight section 10 weight section -300 It is the system of the photopolymerization initiator containing the weight section, a photopolymerization initiator, or light sensitizing dye 1-100 It is the weight section. It is the binder polymer 100 especially preferably. It is a host monomer to the weight section 30 weight section -150 In accordance with the weight section, a photopolymerization initiator, and light sensitizing dye, it is used at a rate of 1 to 30 weight sections.

[ weight ]

[0032] Moreover, to a record carrier, components other than the above-mentioned constituent, such as an oxygen trapping agent, thermal polymerization inhibitor, a plasticizer, and an ultraviolet ray absorbent, can also be added.

[0033] In this invention, the above-mentioned constituent is dissolved in solvents, such as benzene, chlorobenzene, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, 1,2-dichloroethane, dichloromethane, and chloroform, and it considers as sensitization liquid, and applies on the plate made of glass or transparence resin, or a film. It dries after that, a solvent is evaporated and a record carrier is obtained.

[0034] as the method of application of sensitization liquid -- spinner coating, blade coating, roll coating, etc. -- it is -- after desiccation and thickness -- 1 micrometer - 100 micrometer It applies so that it may become. Although adjustment of thickness is performed by the concentration of the constituent in a solvent, the thickness at the time of spreading, etc., several spreading and desiccation can be repeated depending on the case, and a thick film can also be obtained. In addition, itself may be film-sized using the support nature of the binder polymer itself. Furthermore, if a polyvinyl alcohol water solution etc. performs coating and air is intercepted, the polymerization inhibition by oxygen does not arise in the field in contact with the air of a record carrier, but sensibility can be raised to it.

[0035] thus, the record carrier obtained -- for example, 457.9nm, 488nm, 514.5nm, and 528.7nm etc. -- the laser light which has the bright line -- sensibility -- having -- \*\*\*\* -- for example, 488nm the Ar ion laser which has wavelength -- receiving -- 1 - 500 mJ/cm<sup>2</sup> The diffraction efficiency in a practical use region is given with energy.

[0036] Next, the hologram formation approach of this invention is explained. The hologram formation approach of this invention depends a host monomer on the light or the heat-curing process of a record carrier permuted partially by the exposure process of the record carrier to a radiant ray, the development process which uses the developer containing a guest monomer, and the guest monomer. In the exposure process to the radiant ray of a record carrier, the radiant ray which makes a laser beam, a mercury lamp,

etc. the light source is desirable as a radiant ray which can be used.

[0037] When forming the mirror to a certain specific wavelength on the occasion of hologram formation, for example, Lippmann mold hologram formation equipment like drawing 1 and DENISHUKU mold hologram formation equipment like drawing 2 are used. Moreover, 500nm which is sent from an argon laser If the optical system which used drawing 3 or a glass block like drawing 4 is used even if it uses the light of the wavelength of order, mirrors which reflect the beam of light of long wave length comparatively, such as a near infrared ray, can be formed. in addition, drawing 1 - drawing 4 -- setting -- 1 -- an argon laser and 2 -- a spatial filter and 3 -- a lens and 4 -- a record carrier and 5 -- in an aluminum flat-surface mirror and 6, a mirror and 9 show a half mirror and, as for refractive-index matching liquid and 7, 10 shows a glass block, as for a laser beam and 8.

[0038] Next, a development is performed to a record carrier. The coating film is removed when coating processing by polyvinyl alcohol etc. is performed to the exposure of a record carrier before exposure. A development is performed by being immersed in the developer containing the compound which makes the polymerization of the developer or guest monomer which contains a guest monomer for the record carrier in which the hologram latent image was formed, and a guest monomer start. If the compound for making a developer start the polymerization of a guest monomer is added, the hologram performed next is quickly fixable. This development process makes the developer containing a guest monomer and a polymerization initiator permeate into a record carrier, permutes the low polymerization-degree component of the host monomer of a non-polymerization, or a host monomer by the guest monomer, or makes a host monomer add a guest monomer to it while making a record carrier carry out elution of the low polymerization-degree component of the host monomer of a non-polymerization, or a host monomer into a developer according to that formed hologram pattern.

[0039] The solvent in a developer seldom dissolves the polymer of the binder polymer and host monomer in the record carrier which had the hologram latent image formed of exposure, or hardly dissolves and must carry out elution of the component of low polymerization degree of the host monomer of a non-polymerization, or a host monomer promptly. Moreover, the function to make a record carrier produce swelling or contraction may be included. Specifically For example, benzene, toluene, a xylene, ethylbenzene, n-propyl benzene, a cumene, a phenol, cresol, chlorobenzene, Dichlorobenzene, a nitrobenzene, benzyl alcohol, benzyl chloride, Benzene, such as a benzyl star's picture, an alpha methyl naphthalene, and alpha-chloronaphthalene, The derivative of naphthalene and n pentane, n-hexane, n-heptane, Alkanes, such as n-octane, an isoctane, and a cyclohexane, and cycloalkanes Methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, t-butyl alcohol, n-amyl alcohol, Alcohols, such as isoamyl alcohol, diethylether, the methylethyl ether, Ester, such as ketones, such as ether, such as diisopropyl ether, an acetone, and a methyl ethyl ketone, ethyl acetate, methyl acetate, ethyl formate, and methyl propionate, is used, and these mixed solvents may be used.

[0040] Next, the compound (guest monomer) in which the light in a developer or thermal polymerization is possible is explained. What was indicated as a host monomer as a guest monomer can be used. However, the fluorine compound which has the structure of \*\* 6, \*\* 7, \*\* 8, or \*\* 9 must be used for one of a host monomer and the guest monomers. The above-mentioned fluorine compound is preferably used for a guest monomer.

[0041] When adding a polymerization initiator to a developer, what is described below can be used. When stiffening a guest monomer according to photopolymerization, it is aromatic ketone [, such as for example, benzoin alkyl ether, ketals oxime ester, a benzophenone, a thioxan ton derivative, a quinone and thio acridone, ], 1, and 3-JI (alkyls, such as t-butyl dioxy carbonyl benzene, iodonium salt, Gia Nin, a rhodamine, a safranine, Malachite Green, and a methylene blue, or alkyl way acid chloride, an iron-arene complex, bis-imidazole derivatives, N-aryl glycine, etc. can be used.).

[0042] Methyl ketone peroxide, cyclohexanon peroxide, acetylacetone peroxide,

---

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.